

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-112117

(43)Date of publication of application : 02.05.1995

(51)Int.Cl.

B01D 53/56
 B01D 53/14
 B01D 53/34
 B01D 53/50
 B01D 53/77
 B01D 53/86
 B01D 53/94

(21)Application number : 05-260561

(22)Date of filing : 19.10.1993

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(72)Inventor : TAKASHINA TORU
 UGAWA NAOHIKO
 OKINO SUSUMU
 TANAKA YUJI
 TSUTSUI KOYO

(54) WASTE GAS TREATMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To simultaneously attain both the denitrification and desulfurization with economicity and high efficiency by reacting NO_x and NH₃ in waste gas in a reduction denitrification reactor before introducing the waste gas contg. residual NH₃ into a wet type denitrification device to remove SO₂ in the waste gas.

CONSTITUTION: In a passage from a boiler 1 for combustion waste gas, an NH₃ injection part 3 for injecting NH₃ fed from an ammonia tank 2 is installed. The waste gas into which NH₃ has been injected is introduced into a reduction denitrification reactor 4 packed with a reducing catalyst to denitrify it. On the downstream side of the reduction denitrification reactor 4, an air heater 5 and an electrostatic precipitator 6 are arranged. On the downstream side of the electrostatic precipitator 6, a wet type denitrification device 7 is arranged. In the wet type denitrification device 7, a suspension (slurry) including CaCO₃ that is an adsorbent for SO₂ is circulated to absorb and remove SO₂ from the waste gas by gas-liquid contact with the waste gas. On the other hand, NH₃ which has become excessive in the reducing catalytic reactor 4 is fed into the wet type denitrification device 7 together with the waste gas to absorb it into the slurry.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.05.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3354660

[Date of registration] 27.09.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-112117

(43) 公開日 平成7年(1995)5月2日

(51) IntCl ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/56				
53/14	Z A B C			
53/34	Z A B			

B 0 1 D 53/ 34 1 2 9 B

Z A B

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-260561

(22) 出願日 平成5年(1993)10月19日

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 高品 徹

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72) 発明者 鶴川 直彦

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72) 発明者 沖野 造

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

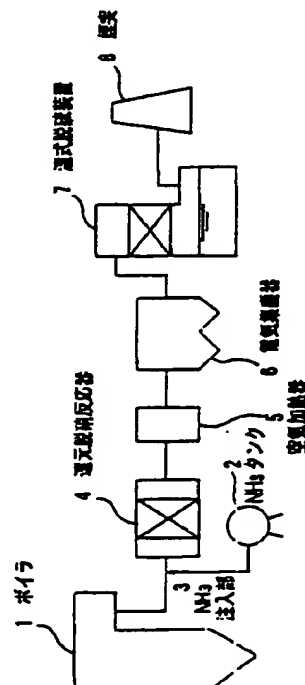
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガスの処理方法

(57) 【要約】

【目的】 燃焼排ガスの如き NO_x と SO_2 を含む排ガスの処理方法に関する。

【構成】 ① 排ガス中の NO_x を還元脱硝反応装置で脱硝し、 SO_2 を石灰石を吸収剤とする湿式脱硫装置で脱硫する排ガス処理方法において、排ガス中の NO_x との反応当量以上の NH_3 を前記還元脱硝反応装置の上流の排ガスに添加して前記還元脱硝反応装置において NO_x と NH_3 を反応させ、次いで排ガス中に残存する NH_3 を含む排ガスを前記湿式脱硫装置へ導き、排ガス中の SO_2 を除去する排ガスの処理方法及び② 湿式脱硫装置の吸収液の一部を系外に排出する過程で、吸収液pHを10以上に予め調整後加熱して吸収液より NH_3 をガスとして回収する工程と、回収した NH_3 ガスを排ガス中の NO_x と反応させるために添加使用する NH_3 ガスの一部として供給する上記①記載の排ガスの処理方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 排ガス中の NO_x を還元脱硝反応装置で脱硝し、 SO_2 を石灰石を吸収剤とする湿式脱硫装置で脱硫する排ガス処理方法において、排ガス中の NO_x との反応当量以上の NH_3 を前記還元脱硝反応装置の上流の排ガスに添加して前記還元脱硝反応装置において NO_x と NH_3 を反応させ、次いで排ガス中に残存する NH_3 を含む排ガスを前記湿式脱硫装置へ導き、排ガス中の SO_2 を除去することを特徴とする排ガスの処理方法。

【請求項2】 湿式脱硫装置の吸収液の一部を系外に排出する過程で、吸収液 pH を10以上に予め調整後加熱して吸収液より NH_3 をガスとして回収する工程と、回収した NH_3 ガスを排ガス中の NO_x と反応させるために添加使用する NH_3 ガスの一部として供給することを特徴とする請求項1に記載の排ガスの処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は石炭焚き排ガスや重質油燃焼排ガスの如き NO_x と SO_2 を含む排ガスの処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 排ガス中の NO_x の除去法として、排ガス中に NH_3 を添加し触媒上で反応させて N_2 と H_2O に分解する選択還元脱硝方法（SCR法）が火力発電用ボイラ排ガスなどに広く適用されている。一方、 SO_2 の除去法としては石灰石（ CaCO_3 ）を吸収剤として排ガスの SO_2 を吸収除去し、副産品として石膏を回収する湿式石灰石膏法が広く実用化されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 前記の脱硝方法は今までは脱硝率が80%程度のところで運用されてきたが、最近の排ガス規制の強化に伴って、脱硝率90-100%という高効率脱硝の要求がなされ、さらに脱硫においても同様の高効率化のニーズがある。上記要求に応えるべく高効率な脱硝を行なうためには、次式で示す反応当量以上の NH_3 を添加する必要がある。



しかし、 NH_3 の添加量を NO_x に対して反応当量以上にすると、 NO_x と反応しない過剰の NH_3 が煙突から排出されることになり、環境上好ましくなく、過剰な NH_3 を還元脱硝反応器後流で除去する新たな装置を導入する必要がある。

【0004】 一方、 CaCO_3 を吸収剤とする湿式脱硫装置においても高効率な脱硫を行うためには次式で示す反応当量以上に吸収剤である CaCO_3 を添加する必要があり、一般式には過剰に CaCO_3 を入れるほど脱硫率は向上する。



しかし、脱硝と同様に過剰な CaCO_3 は副産物である石膏に混入し、石膏の純度を低下させる上、 CaCO_3 の消費増大を招く欠点があった。これを解決する目的で湿式脱硫装置では CaCO_3 溶解速度を増加させ、これにより脱硫率を向上させる各種脱硫助剤が提案されている。

【0005】 例えば、脱硫助剤として、 Na_2SO_4 、 Na_2SO_3 、 NaOH 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 NaHSO_3 などのナトリウム化合物を使用する方法は特開昭60-84133号公報や特許第894725号明細書や特許第903276号明細書を初め、特開昭53-129167号、特開昭55-124530号、特開昭56-65615号及び特開昭51-97597号各公報において開示されており、マグネシウム化合物を脱硫助剤とする方法については特開昭53-17565号公報により開示されている。しかしながら本発明の重要な構成である NH_3 ガスを脱硫助剤として使用する方法については上記公開資料によっても全く触れられていない。

【0006】 本発明は前記従来法の欠点を改善すべく、過剰な NH_3 が高効率の脱硝を可能とし、さらに NH_3 が高効率な脱硫を可能とすることを見出し、その結果として還元脱硝反応器の後流の NH_3 除去装置が不要であり、かつこの過剰 NH_3 を脱硫助剤として使用することができる高効率な脱硫を備えた排ガスの処理方法を提供しようとするものである。さらに、本発明では脱硫吸収液から NH_3 を回収し、 NH_3 の有効利用も可能とする方法を提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、

(1) 排ガス中の NO_x を還元脱硝反応装置で脱硝し、 SO_2 を石灰石を吸収剤とする湿式脱硫装置で脱硫する排ガス処理方法において、排ガス中の NO_x との反応当量以上の NH_3 を前記還元脱硝反応装置の上流の排ガスに添加して前記還元脱硝反応装置において NO_x と NH_3 を反応させ、次いで排ガス中に残存する NH_3 を含む排ガスを前記湿式脱硫装置へ導き、排ガス中の SO_2 を除去することを特徴とする排ガスの処理方法。

(2) 湿式脱硫装置の吸収液の一部を系外に排出する過程で、吸収液 pH を10以上に予め調整後加熱して吸収液より NH_3 をガスとして回収する工程と、回収した NH_3 ガスを排ガス中の NO_x と反応させるために添加使用する NH_3 ガスの一部として供給することを特徴とする上記(1)記載の排ガスの処理方法。である。

【0008】

【作用】 前記本発明(1)においては、 NO_x の還元脱硝反応器の上流において排ガス中の NO_x との反応当量以上の NH_3 を排ガスに添加することによって、 NO_x の還元脱硝反応器においては排ガス中の NO_x が充分にかつ、高効率に脱硝される。 NO_x の還元脱硝反応器を

出た排ガス中に残存する NH_3 は湿式脱硫装置へ導かれ、湿式脱硫装置の吸収液に吸収される。吸収液に吸収された NH_3 はアンモニウム塩として吸収液中に溶解する。このアンモニウム塩が従来使用されていたナトリウム塩やマグネシウム塩の脱硫助剤としての効果に比べて著しく高い効果を示すことを新たに見出した。

【0009】そこで、本発明の根幹をなす、アンモニウム塩共存時の CaCO_3 溶解作用の促進効果を図3をもって説明する。図3は本発明の出願人と同一グループが学会誌に発表〔J.Chem.Eng.Japan,26,112(1993)〕として公知となっている方法により、吸収液中の塩濃度が石灰石の溶解速度に及ぼす影響検討した結果である。すなわち、各種塩を溶解した溶液中に一定濃度(0.1モル/リットル)となるよう CaCO_3 の粉体を加え、この溶液のpHが一定(5.2)となるよう硫酸を加えていったときの、硫酸添加速度から CaCO_3 の溶解速度を測定したものである。図3において、縦軸は塩を加えない場合に対する塩を加えた場合の CaCO_3 の溶解速度の比を示したものである。横軸は各種塩の濃度を示したものである。図3から明らかなようにアンモニウム塩は従来知られているナトリウム塩やマグネシウム塩のような脱硫助剤と異なり、低濃度でも石灰石の溶解速度を大幅に増大する作用のあることが明らかである。本発明(1)は上記の事実に基づいてなされたものである。

【0010】前記本発明(2)においては、前記本発明(1)の作用に加えて、湿式脱硫装置の吸収液の一部を系外に排出する過程で、吸収液pHを10以上に予め調整後加熱することにより、吸収液に溶解していたアンモニウム塩が NH_3 ガスとなって放散する。これを回収し、前記 NO_x の還元脱硝反応器の上流の排ガス中に供給し、これによって NH_3 が有効に利用される。

【0011】

【実施例】

(実施例1)本発明の一実施例を図1によって説明する。この実施例1は石炭焚き排ガスの処理方法に係わるものである。ボイラ1からの燃焼排ガスの流路にはアンモニアタンク2から供給される NH_3 を排ガスに注入する NH_3 注入部3が設置されている。 NH_3 が注入された排ガスは還元脱硝反応器4へ導かれ、ここで脱硝が行われる。還元脱硝反応器4には還元触媒が充填されており、この触媒としては酸化チタンを担体としたバナジウム、モリブデン、タングステン系などの触媒を使用することができる。還元脱硝反応器4の後流には、空気加熱器5及び電気集塵器6が設置されているが、この2つの機器は本発明が目的とする脱硝及び脱硫には関係なく、各々ボイラへ供給する空気の加熱と排ガスからの集塵を目的としており、本発明の構成要素ではない。

【0012】電気集塵器6の後流には湿式脱硫装置7が設置されている。ここでは、 SO_2 の吸収剤である CaCO_3 を含む懸濁液(スラリー)が循環しており、排ガス

との気液接触により排ガスから SO_2 が吸収除去される。さらに、本発明では還元脱硝反応器4で過剰となった NH_3 が排ガスとともに湿式脱硫装置に到達し、 SO_2 と同様にスラリー中へ吸収される。吸収された NH_3 はスラリー中にアンモニウム塩として吸収剤である CaCO_3 と共存する。

【0013】表1に本発明の効果を確認するために実施した前記実施例のパイロットプラントのテスト条件を示す。

表1 パイロットプラントテスト条件

(1) 排ガス条件

排ガス源 : 微粉炭燃焼排ガス
処理ガス流量 : $200\text{Nm}^3/\text{h}$ (ドライベース)
排ガスの SO_2 濃度 : 800ppm (ドライベース)
排ガスの NO_x 濃度 : 250ppm (ドライベース)

(2) 還元脱硝反応器条件

NH_3/NO_x モル比 : 1.1

(3) 湿式脱硫装置条件

吸収剤 : CaCO_3 (325メッシュ90%通過の粉体)
吸収塔液ガス比 : $17.5\text{リットル}/\text{Nm}^3$
スラリー設定pH : 6.3

【0014】以上の条件で排ガスを処理したときの脱硝率及び脱硫率は以下のとおりとなった。

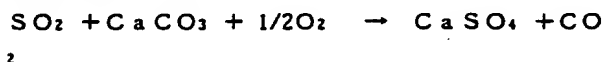
脱硝率 : 95%以上
脱硫率 : 98.5%

【0015】比較のため、還元脱硝反応器で排ガス中の NO_x と反応当量以下の NH_3 を添加する運転、すなわち、 NH_3/NO_x モル比0.9の条件で、かつそれ以外の運転条件は表1と同一とした場合、脱硝率及び脱硫率は以下のとおりとなった。

脱硝率 : 82%
脱硫率 : 92.5%

【0016】(実施例2)本発明の他の実施例2を図2に基づいて説明する。この実施例は実施例1の湿式脱硫装置7の吸収液から NH_3 ガスを回収する工程と回収した NH_3 ガスを排ガスの添加に使用する NH_3 ガスの一部として供給する工程を付加したものであり、実施例1と重複する説明は省略する。

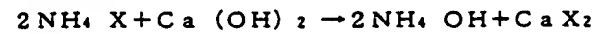
【0017】湿式脱硫装置7では前記のとおり、脱硫のため CaCO_3 を含む吸収液を使用しているが、脱硫によって次式のように石膏が生成するため吸収液の一部が抜き出されている。



抜き出しライン9によって抜き出された吸収液は遠心分離器などの固液分離器10で石膏11が分離される。一

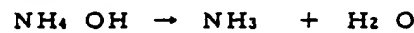
方、分離ろ液の大部分は湿式脱硫装置 7 へ戻されるが、その一部は pH 調整槽 12 に供給され、ここで強アルカリによって pH が 10 以上に調整された後、加熱装置 13 に送液され、こゝでろ液中のアンモニウム塩は NH_3 ガスとして回収され、ライン 14 により還元脱硝反応器 4 の上流に注入される。強アルカリとしては $\text{Ca}(\text{OH})_2$ あるいは NaOH などが使用可能でこの際の中和反応と加熱による NH_3 ガスの回収は以下の反応式で表せる。

○中和反応



X はアニオンを示す。

○ NH_3 ガス回収



加熱装置からライン 15 を経て排出される液は、必要に応じて排水処理を行った後、系外に排出される。

【0018】前記装置で実施例 1 の表 1 に示すテスト条件で運転した結果、脱硝率及び脱硫率は実施例 1 と同様で以下のとおりであった。

脱硝率 : 95%以上

脱硫率 : 98.5%

さらに、実施例 2 では実施例 1 に比較し、以下に示すように NH_3 使用量が低減できた。

NH_3 使用量 (実施例 1) : 2.5 モル/リットル

NH_3 使用量 (実施例 2) : 2.2 モル/リットル

【0019】

【発明の効果】アンモニウム塩の脱硫助剤としての顕著な効果に注目した本発明の方法を適用することにより、従来方法に比較し、経済的に有利な方法で高効率な脱硝と脱硫を同時に達成することが可能となった。さらに、脱硫助剤である NH_3 ガスを湿式脱硫装置の吸収液から回収し、循環利用することで、系外から供給する NH_3 量を低減することが可能となった。

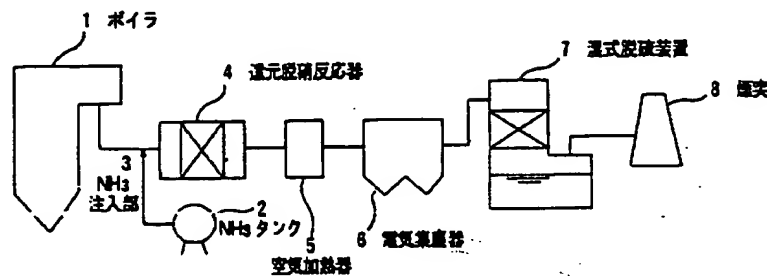
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明 (1) の一実施態様の説明図。

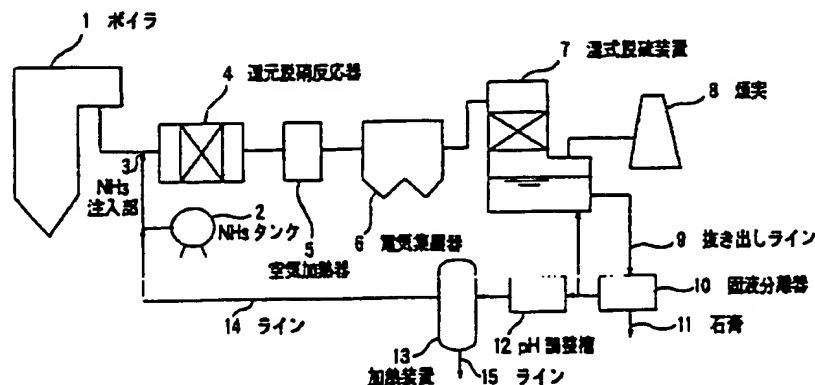
【図 2】本発明 (2) の一実施態様の説明図。

【図 3】アンモニウム塩共存時の石灰石溶解作用の促進効果を示す図表。

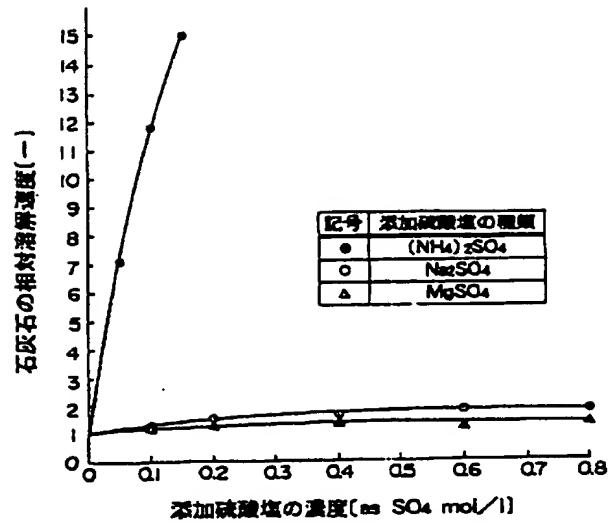
【図 1】



【図 2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

B 0 1 D 53/50
 53/77
 53/86
 53/94

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z A B

B 0 1 D 53/34 1 2 5 E
 53/36 Z A B
 1 0 1 Z

(72)発明者 田中 裕士

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号
 三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 筒井 浩美

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三
 菱重工業株式会社本社内